

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001192405
PUBLICATION DATE : 17-07-01

APPLICATION DATE : 12-01-00
APPLICATION NUMBER : 2000003359

APPLICANT : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD;

INVENTOR : NAKAJIMA HARUMI;

INT.CL. : C08F 4/606 C08F110/02

TITLE : METHOD OF PRODUCING ETHYLENE HOMOPOLYMER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficient production of high-density ethylene homopolymer that has a high melt tension and excellent molding processability.

SOLUTION: The ethylene polymerization is carried out in the presence of a polymerization catalyst comprising (A) a compound of the transition metal in groups 4-6 in the periodic table, (B) a compound of the transition metal in groups 8-10, (C) montmorillonite, (D) when necessary, an organo-metallic compound to produce the objective ethylene homopolymer in which the relation between the melt tension MT in grams and MFR in g/10 minutes can satisfy the following formula (I): $MT \geq 2.25 \times MFR - 0.679 \dots (I)$.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192405

(P2001-192405A)

(43) 公開日 平成13年 7 月17日 (2001. 7. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 4/606		C 0 8 F 4/606	4 J 0 2 8
110/02		110/02	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-3359 (P2000-3359)

(22) 出願日 平成12年 1 月12日 (2000. 1. 12)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 神澤 貢

千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

(72) 発明者 大西 陸夫

千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

(72) 発明者 中島 晴美

千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン単独重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い溶融張力を有し、成形加工特性に優れる高密度エチレン単独重合体を効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 周期律表第 4 ～ 6 族の遷移金属化合物、(B) 周期律表第 8 ～ 10 族の遷移金属化合物、(C) モンモリロナイト及び場合により用いられる (D) 有機金属化合物の組合わせからなる重合触媒の存在下、エチレンを重合させて、溶融張力 MT (g) と MFR (g / 10 分) との関係が、式 (I)
$$MT \geq 2.25 \times MFR^{-0.679} \quad \dots (I)$$
 を満足するエチレン単独重合体を製造する。

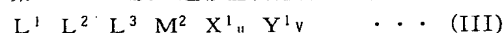
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 周期律表第 4～6 族の遷移金属化合物、(B) 周期律表第 8～10 族の遷移金属化合物、(C) モンモリロナイト及び場合により用いられる (D) 有機金属化合物の組合せからなる重合触媒の存在下、エチレンを重合させることを特徴とする、温度 190℃で測定した熔融張力 MT (g) と温度 190℃、荷

$$Q_a (C_s H_{5-a-d} R_d) Z M^1 X_p Y_q \cdots (II)$$

〔式中、Q は共役五員環配位子 ($C_s H_{5-a-d} R_d$) と Z 基を架橋する結合性基、R は珪素、リン、窒素及び硼素の中から選ばれる少なくとも一種のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基、ハロゲン原子又はアルコキシル基、 M^1 は周期律表第 4～6 族の遷移金属、Z は共有結合性の配位子、X 及び Y は、それぞれ独立に共有結合性又はイオン結合性の配位子、a は 0, 1 又は 2、d は 0～(5-a) の整数、(p+q) は (M^1 の価数-2) を示す。〕で表される遷移金属化合物である請求項 1 記載のエチレン単独重合体の製造方法。

【請求項 3】 重合触媒における (B) 成分の周期律表第 8～10 族の遷移金属化合物が、一般式 (III)



〔式中、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に配位結合性の配位子、 M^2 は周期律表第 8～10 族の遷移金属、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ独立に共有結合性又はイオン結合性の配位子、(u+v) は M^2 の価数を示し、上記 L^1 、 L^2 、 L^3 、 X^1 及び Y^1 は、それぞれたがいに結合して環構造を形成していてもよい。〕で表される遷移金属化合物である請求項 1 記載のエチレン単独重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエチレン単独重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、高い熔融張力を有し、成形加工特性に優れた高密度エチレン単独重合体を効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、エチレン単独重合体、エチレン/ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体は、種々の成形方法により成形され様々な分野で幅広く用いられている。これらのエチレン系重合体は成形方法、用途により要求される物性も異なる。例えばブロー成形を行う際にはパリソンのドローダウン、あるいはちぎれを防止するため、熔融流動性に対して熔融張力の大きな物性が要求され、特にブロー成形が大型化した場合には、この要求物性は著しく厳しくなる。また、同様の物性がインフレーションフィルム成形でも要求されており、バブルの安定性を確保しつつ高速成形を行う上で重要である。更に、このような樹脂物性は、Tダイによる押出し成形においても、ネックインを最小限に抑制し生産性を

重 2.16 kg の条件で測定したメルトフローレート MFR (g/10 分) との関係が、式 (I)

$$MT \geq 2.25 \times MFR^{-0.679} \cdots (I)$$

を満足するエチレン単独重合体の製造方法。

【請求項 2】 重合触媒における (A) 成分の周期律表第 4～6 族の遷移金属化合物が、一般式 (II)

向上するために重要であるとともに、流動性が良いことが成形体の品質、成形時の省エネルギーのために重要である。

【0003】ところで、高圧ラジカル法による低密度ポリエチレンは、熔融張力が大きくフィルムや中空容器などの用途に供されている。しかし、このポリエチレンは引張り強度、引裂き強度などの機械的強度に劣っている。一方、チタンを用いるチグラ触媒によるポリエチレンは、密度が高く機械的強度が高いものの、熔融張力が小さくて、成形加工性が悪いという欠点を有している。この欠点を改良するため、イオン化放射線を照射させる方法 (特開平 6-93033 号公報)、ジエン化合物を共重合させる方法 (特開昭 47-34981 号公報、特開昭 59-56412 号公報、特表平 1-501555 号公報) などが開示されている。しかしながら、これらの重合体は、いずれも、不溶不融やゲル化を併発するおそれがあると共に、低分子量体の生成により、機械的強度が低下するなどの問題を有している。

【0004】またメタロセン触媒を用いて製造されるポリエチレンは、組成分布が狭くベタつきが少ないという特徴を有するが、分子量分布も狭く押出し成形時の流動性が悪く、さらに熔融張力も低いので成形加工性に劣る。このため、メタロセン触媒を特定構造のものに改良し、加工特性を付与する試みがなされているが (特開平 3-163088 号公報、特開平 4-1008088 号公報、特開平 2-276807 号公報、特開平 9-235312 号公報、特開平 9-328520 号公報、特開平 11-140239 号公報)、LDPE の加工特性と比較すると、まだ不充分であり、熔融物性の制御も困難である。さらに、クロム系触媒を用いて製造されたポリエチレン (特開平 6-16719 号公報) は、熔融張力が高く成形加工性に優れていることが知られている。しかしながら、このポリエチレンは物性制御が難しく、例えば、熔融流動性に対する熔融張力等の物性を制御することは極めて困難である。その他の方法として、周期律表第 10 族遷移金属触媒を用いる方法 (特開平 3-277610 号公報、国際公開 96/23010 号公報) が開示されているが、この方法で得られる重合体は、メチル分岐が多量に存在し、加工特性は多少改良されるものの、機械的強度を保持することは困難である。

【0005】したがって、もし高密度ポリエチレンにおいて、高い機械的強度を保持したまま、高圧法による低

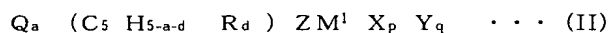
密度ポリエチレンと同等の溶融張力を有し、物性を制御することが可能な重合体を製造することができれば、その工業的価値は極めて高い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、高い溶融張力を有し、成形加工性に優れると共に、機械的強度も高い高密度エチレン単独重合体を効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の触媒成分の組合せからなる重合触媒の存在下に、エチレンを重合させることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A) 周期律表第4～6族の遷移金属化合物、(B) 周期律表第8～10族の遷移金属化合物、(C) モンモリロナイト及び場合により用



で表される遷移金属化合物が好適である。上記一般式 (II) において、Qは共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-d} R_d$) とZ基を架橋する結合性基を示す。このQの具体例としては、(1) メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基などの炭素数1～4のアルキレン基、シクロアルキレン基またはその側鎖低級アルキルもしくはフェニル置換体、(2) シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基などのシリレン基、オリゴシリレン基またはその側鎖低級アルキルもしくはフェニル置換体、(3) ($C H_3$)₂Ge基、($C_6 H_5$)₂Ge基、(CH_3)₂P基、($C_6 H_5$)₂P基、($C_4 H_9$)N基、($C_6 H_5$)N基、(CH_3)B基、($C_4 H_9$)B基、($C_6 H_5$)B基、($C_6 H_5$)Al基、($CH_3 O$)Al基などのゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基（好ましくは低級アルコキシル基）など〕などが挙げられる。これらの中では、活性の面よりアルキレン基及びシリレン基が好ましい。

【0009】共役五員配位子 ($C_5 H_{5-a-d} R_d$) におけるRは珪素、リン、窒素及び硼素の中から選ばれる少なくとも一種のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基、ハロゲン原子又はアルコキシル基を示し、aは0、1又は2、dは0～(5-a)の整数を示す。ここで、炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、また、これが複数個存在する場合には、その2個が互いに結合してシクロ

いられる (D) 有機金属化合物の組合せからなる重合触媒の存在下、エチレンを重合させることを特徴とする、温度190℃で測定した溶融張力MT (g) と温度190℃、荷重2.16kgの条件で測定したメルトフローレートMFR (g/10分) との関係が、式 (I) $MT \geq 2.25 \times MFR^{-0.679} \cdots (I)$ を満足するエチレン単独重合体の製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のエチレン単独重合体の製造方法においては、重合触媒として、(A) 周期律表第4～6族の遷移金属化合物、(B) 周期律表第8～10族の遷移金属化合物、(C) モンモリロナイト及び場合により用いられる (D) 有機金属化合物の組合せからなるものが用いられる。上記 (A) 成分である周期律表第4～6族の遷移金属化合物としては、共役五員環配位子を有するメタロセン錯体が好ましく、特に一般式 (II)

ii ペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していてもよい。

【0010】すなわち、該共役五員環配位子の代表例は、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。珪素含有炭化水素基としては、例えば-Si(R^1)(R^2)(R^3)〔ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 は、炭素数1～24の炭化水素基〕などが挙げられる。また、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれP-(R^4)(R^5)、-N(R^4)(R^5) および -B(R^4)(R^5)〔ただし、 R^4 および R^5 は炭素数1～18の炭化水素基〕などが挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシル基としては、炭素数1～12のものが好ましく挙げられる。ここで、Rが複数ある場合、複数のRは同一であっても異なってもよい。

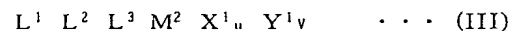
【0011】一方、 M^1 は周期律表4～6族の遷移金属元素を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン、タングステンなどを挙げることができるが、これらの中で活性の面よりチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましい。Zは共有結合性の配位子であり、具体的にはハロゲン原子、酸素(-O-), 硫黄(-S-), 炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシル基、炭素数1～20、好ましくは1～12のチオアルコキシル基、炭素数1～40、好ましくは1～18の窒素含有炭化水素基、炭素数1～40、好ましくは1～18のリン含有炭化水素基などを示す。また、X及びYは、それぞれ共有結合性の配位子又はイオン結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～2

0、好ましくは1～10のアルコキシル基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基（例えばトリメチルシリル基など）、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物（例えば、 $B(C_6H_5)_4$ 、 BF_4 ）を示す。これらの中では、ハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。これらXおよびYは、たがいに同一であっても異なっているもよい。（p+q）は（M¹ の価数-2）を示す。

【0012】このような一般式（II）で表される遷移金属化合物の例としては、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス（フェニル）アミノチタニウムジクロリド、インデニル-ビス（フェニル）アミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス（トリメチルシリル）アミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）-タープチルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）デシルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）〔ビス（トリメチルシリル）アミノ〕チタニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノチタニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス（フェニル）アミノジルコニウムジクロリド、インデニル-ビス（フェニル）アミノジルコニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス（トリメチルシリル）アミノジルコニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）-タープチルアミノジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）デシルアミノジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）〔ビス（トリメチルシリル）アミノ〕ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノジルコニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス（フェニル）アミノハフニウムジクロリド、インデニル-ビス（フェニル）アミノハフニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル

-ビス（トリメチルシリル）アミノハフニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）-タープチルアミノハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）デシルアミノハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン（テトラヒドロインデニル）〔ビス（トリメチルシリル）アミノ〕ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）フェニルアミノハフニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリクロリドなどが挙げられる。

【0013】本発明においては、（A）成分として、上記遷移金属化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明に係る重合触媒における（B）成分の周期律表第8～10族の遷移金属化合物としては、ヘテロ原子を介して結合するキレート錯体からなるものが好ましく、特に一般式（III）

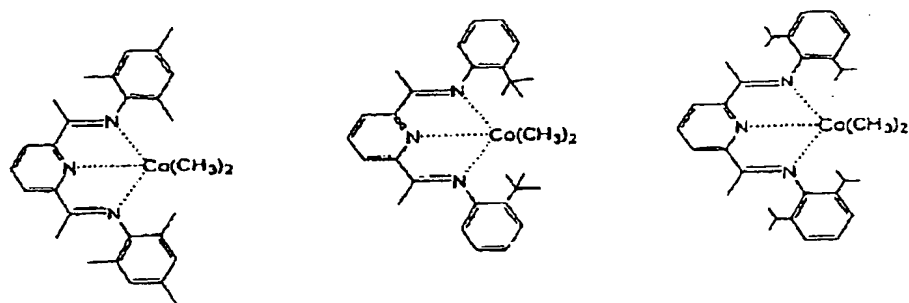
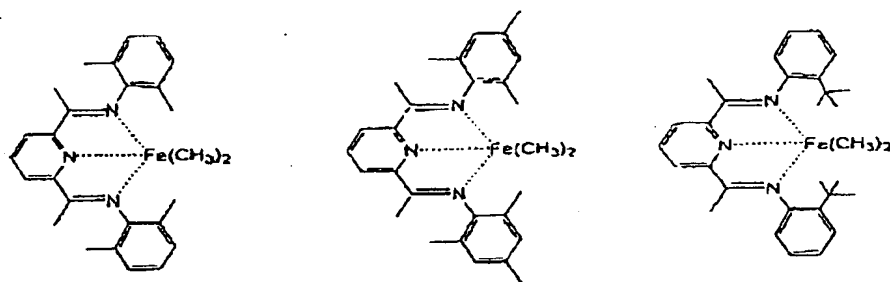
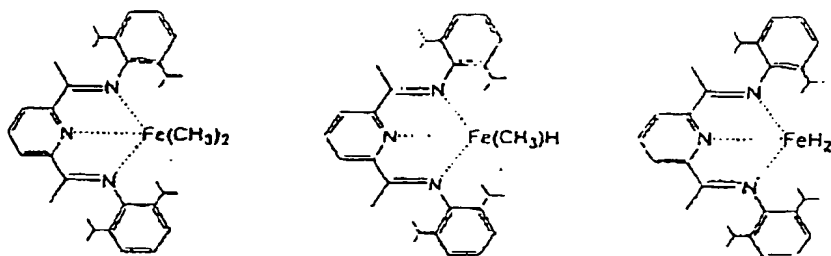


で表される遷移化合物が好適である。上記一般式（III）において、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に配位結合性の配位子を示す。 M^2 は、周期律表第8～10族の遷移金属を示し、具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金などが挙げられるが、これらの中でニッケル、パラジウム及び鉄が好ましい。 X^1 及び Y^1 は、それぞれ独立に共有結合性又はイオン結合性の配位子を示し、（u+v）は、 M^2 の価数を示す。また、上記 L^1 、 L^2 、 L^3 、 X^1 及び Y^1 は、それぞれたがいに結合して環構造を形成しているもよい。

【0014】ここで、 X^1 及び Y^1 としては、例えば水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシル基、イミノ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など）、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物（例えば、 $B(C_6H_5)_4$ 、 BF_4 ）を示す。これらの中では、ハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。この X^1 および Y^1 は、たがいに同一であっても異なっているもよい。前記一般式（III）で表される遷移金属化合物としては、例えば「Chem. Commun.」第849～850ページ（1998年）、及び「J. Am. Chem. Soc.」第120ページ、第4049～4050ページ、第7143～7144ページ（1998年）に記載の下記化合物、

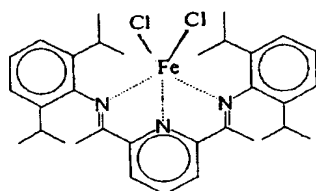
【0015】

【化 1】

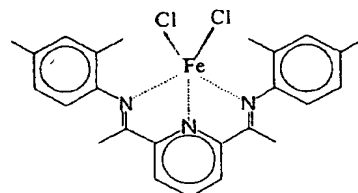


【0016】さらには、

【0017】



【化 2】



【0018】で示される化合物などを挙げることができる。本発明においては、この（B）成分の遷移金属化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明に係る重合触媒において、（C）成分として用いられるモンモリロナイトとしては、その赤外線吸収スペクトルの吸収ピークにおいて、少なくとも $925 \sim 905 \text{ cm}^{-1}$ と、 $855 \sim 835 \text{ cm}^{-1}$ の領域に吸収ピークを有し、かつ、 $925 \sim 905 \text{ cm}^{-1}$ の領域の

最大ピークが持つ吸収強度に対する、 $855 \sim 835 \text{ cm}^{-1}$ の領域の最大ピークが持つ吸収強度の比が、 $0.05 \sim 0.45$ であるものが好ましく、特にこの比の値が $0.10 \sim 0.40$ であるものが好適である。これら $925 \sim 905 \text{ cm}^{-1}$ と、 $855 \sim 835 \text{ cm}^{-1}$ の領域の2つの吸収ピークは、いずれもモンモリロナイトに特有のOH変角振動に由来するものであるが、これらの吸収強度の比は、それぞれの粘土の構成成分の種類やその含有割合な

どによって種々の値を有しているこの吸収強度の比が上記範囲を逸脱するものでは、得られる触媒の重合活性が不十分となり、好ましくない。

【0019】そして、この(C)成分のモンモリロナイトは、触媒成分として使用するに際して、有機シラン化合物により接触処理したものを使用することによって、触媒活性を向上させることができる。この有機シラン化合物による接触処理に際しては、予め、原料モンモリロナイト中の不純物除去や、構造及び機能の調整のために、化学処理を施してもよい。この化学処理においては、表面に付着している不純物を除去することのほか、モンモリロナイトの結晶構造に好ましい影響を与えることができる。このような化学処理は、具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などによることができる。有機シラン化合物としては、一般式 (IV)

$$R^6_n Si X^{2-n} \cdots (IV)$$

(式中、 R^6 は、珪素原子と直接結合する部位の原子が炭素原子、珪素原子又は水素原子である置換基、 X^{2-n} は、珪素原子と直接結合する部位の原子が、ハロゲン原子、酸素原子又は窒素原子である置換基、 n は 1～3 の整数を示し、 R^6 及び X^{2-n} が複数である場合には、それぞれにおいて、たがいに同一でも異なってもよい。) で表される化合物が、好ましく用いられる。

【0020】上記一般式 (IV) において、 R^6 としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドリド基があり、これらの中でも好ましいのは、アルキル基である。また、 X^{2-n} としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミド基などがあるが、好ましいのはハロゲン原子であり、さらに好ましいのは塩素原子である。さらに、該有機シラン化合物としては、ビスシラン体、多核のポリシロキサン、ポリシラザンなども用いることができる。この有機シラン化合物の例としては、トリメチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、トリスプロピルシリルクロリド、*t*-ブチルジメチルシリルクロリド、*t*-ブチルジフェニルシリルクロリド、フェネチルジメチルシリルクロリド等のトリヒドロカルビルシリルクロリド類、ジメチルシリルジクロリド、ジエチルシリルジクロリド、ジイソプロピルシリルジクロリド、ジ-*n*-ヘキシルシリルジクロリド、ジシクロヘキシルシリルジクロリド、ドコシルメチルシリルジクロリド、ビス(フェネチル)シリルジクロリド、メチルフェネチルシリルジクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、ジメチルシリルジクロリド、ジトリルシリルジクロリド等のジヒドロカルビルシリルジクロリド類が挙げられる。

【0021】また、上記化合物におけるクロリドの部分に他のハロゲン元素で置き換えたハライド類、ビス(トリメチルシリル)アミド、ビス(トリエチルシリル)アミド、ビス(トリスプロピルシリル)アミド、ビス(ジメチルエチルシリル)アミド、ビス(ジエチルメチ

ルシリル)アミド、ビス(ジメチルフェニルシリル)アミド、ビス(ジメチルトリル)アミド、ビス(ジメチルメシチル)アミド等のジシラザン類、トリメチルシリルヒドロキシド、トリエチルシリルヒドロキシド、トリスプロピルシリルヒドロキシド、*tert*-ブチルジメチルシリルヒドロキシド、フェネチルジメチルシリルヒドロキシド等のトリアルキルシリルヒドロキシド類、パーアルキルポリシロキシポリオール類の慣用名で称せられるポリシラノール類、ビス(メチルジクロロシリル)メタン、1, 2-ビス(メチルジクロロシリル)エタン、ビス(メチルジクロロシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン等のビスシリル類、ジメチルクロロシラン、(N, N-ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ジイソブチルクロロシラン等のヒドリドを有するシラン類などが挙げられる。これら有機シラン化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】これらの有機シラン化合物を用いて、モンモリロナイトを接触処理するには、まず、モンモリロナイトを水に加えて、モンモリロナイトのコロイド液を調製し、次いでこれに上記有機シラン化合物を添加し、通常常温～200℃、好ましくは100℃近傍の温度において、加熱攪拌する方法を用いることができる。この際の処理時間は、使用するモンモリロナイトの種類や処理温度などにより異なり、一概に定めることはできないが、通常0.5～24時間程度で充分である。そして、このモンモリロナイトの接触処理に用いる有機シラン化合物の使用割合は、モンモリロナイトの重量1kg当たり、有機シラン化合物の珪素原子のモル数において、通常0.001～1000、好ましくは0.01～100である。この有機シラン化合物の使用割合が、上記範囲を逸脱すると得られる触媒の重合活性が不十分となるおそれがある。

【0023】このようにして、モンモリロナイトのコロイド液を有機シラン化合物によって処理すると、モンモリロナイトのコロイド液はモンモリロナイトのスラリーに変化する。このモンモリロナイトのスラリーには、再度、水を加えて洗浄し、固液分離後、乾燥することにより固体として得ることができる。ここで得られる有機シラン処理モンモリロナイトにおいても、前記赤外線吸収スペクトルにおける吸収ピークの吸収強度比は、該処理前と同様である。本発明に係る重合触媒においては、重合活性を向上させるために、所望により、(D)成分として、有機金属化合物が用いられる。この有機金属化合物としては、例えば有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機リチウム化合物及び有機亜鉛化合物などを挙げることができる。ここで、有機アルミニウム化合物としては、例えば一般式 (V)

$$R^7_e Al (OR^8)_f X^{3-e-f} \cdots (V)$$

(式中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に炭素数 1～8

のアルキル基、 X^3 は水素原子又はハロゲン原子を示し、 e 及び f は、それぞれ $0 < e \leq 3$ 、 $0 \leq f < 3$ の関係を満たす数である。) で表されるアルキル基含有アルミニウム化合物が好ましく用いられる。

【0024】一般式 (V) において、 R^7 及び R^8 で表される炭素数 1~8 のアルキル基としては、炭素数 1~4 のアルキル基が好ましい。 e は 2 又は 3、特に 3 が好ましく、 f は 0 又は 1 が好ましい。また、有機マグネシウム化合物、有機リチウム化合物及び有機亜鉛化合物としては、それぞれ一般式 (VI)、(VII) 及び (VIII)



(式中、 R^9 は炭素数 1~8、好ましくは 1~4 のアルキル基を示す。) で表される化合物が好ましく用いられる。

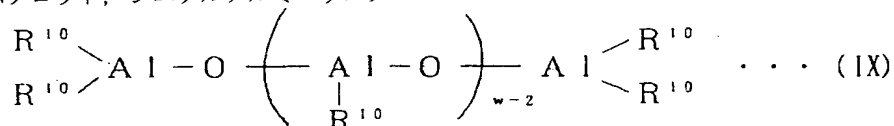
【0025】この (D) 成分として用いられる有機金属化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリー n -プロピルアルミニウム、トリー n -ブチルアルミニウム、トリー n -ペンチルアルミニウム、トリー n -ヘキシルアルミニウム、トリー n -ヘプチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロ

リド、ジ n -プロピルアルミニウムクロリド、ジ n -ブチルアルミニウムクロリド、ジ n -ペンチルアルミニウムクロリド、ジ n -ヘキシルアルミニウムクロリド、ジ n -ヘプチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジメチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジ n -ブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド等の有機アルミニウム化合物、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ n -プロピルマグネシウム、ジ n -ブチルマグネシウム、ジ n -ペンチルマグネシウム、ジ n -ヘキシルマグネシウム、ジ n -ヘプチルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物、メチルリチウム、エチルリチウム、 n -ブチルリチウムなどの有機リチウム化合物、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、エチル n -プロピル亜鉛、ジ n -ブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物を挙げることができる。これら化合物の中ではトリアルキルアルミニウムが好適である。

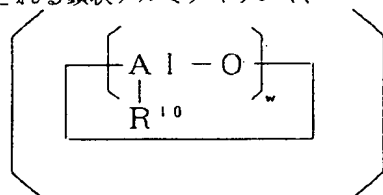
【0026】さらに、一般式 (IX)

【0027】

【化3】



【0028】(式中、 R^{10} は炭素数 1~20 のアルキル基、 w は 2~40 の整数を示し、各 R^{10} は同じでも異なってもよい。) で表される鎖状アルミノキサンや、



【0030】(式中、 s は 1~50 の整数を示し、 R^{10} 及び w は前記と同じである。) で表される環状アルミノキサン、あるいはこれらの混合物も用いることができる。上記一般式 (IX)、(X) において、 R^{10} で表される炭素数 1~20 のアルキル基としては、炭素数 1~8 のアルキル基が好ましく、特にメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基が好ましい。また、 w は 2~30 が好ましい。このようなアルミノキサンの例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサンなどが挙げられる。本発明においては、この (D) 成分の有機金属化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一般式 (X)

【0029】

【化4】

$\cdots (X)$

【0031】本発明においては、必要により用いられるこの (D) 成分の有機金属化合物は、前記 (C) 成分のモンモリロナイトの有機シラン化合物処理の最終段階において接触させてもよいし、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分と共に、重合反応器に加えてもよく、また、予め重合反応器に、この有機金属化合物を加えたのち、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を加えてもよい。有機金属化合物を、予め重合反応器に加えることで、重合系内に存在する不純物によるエチレン重合の阻害作用を抑制することができる。本発明に係る重合触媒に用いられる各触媒成分の使用割合については、(A) 成分と (B) 成分の使用割合は、モル比で、好ましくは $1:10^3 \sim 10^3:1$ 、より好ましくは $1:10^2 \sim$

10² : 1 の範囲で選定される。このモル比が上記範囲を逸脱すると、所望の熔融特性を有するエチレン単独重合体が得られにくい。

【0032】また、(A)成分と(B)成分の合計使用量は、(C)成分1kg当たり、全遷移金属化合物中の遷移金属原子が、好ましくは10⁻⁵～10モル、より好ましくは10⁻⁴～1モルの範囲になるように選定される。(A)成分と(B)成分の合計使用量が、上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下し、エチレン単独重合体を効率的に製造することが困難となる。さらに、触媒活性向上のために、必要に応じて用いられる(D)成分の使用量は、(C)成分1kg当たり、(D)成分中の金属原子が、好ましくは10⁻²～10⁵モル、好ましくは10⁻¹～10⁴モルの範囲になるように選定される。この(D)成分の使用量が上記範囲を逸脱すると、触媒活性の向上効果が充分に発揮されず、エチレン単独重合体を効率よく製造することが困難な場合がある。

【0033】本発明のエチレン単独重合体の製造方法においては、前記重合触媒の存在下、エチレンを重合させるが、重合形式としては、回分式、連続式のいずれであってもよく、また、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法などの中から、任意の方法を採用することができる。スラリー重合又は溶液重合を実施する場合に使用する重合溶媒としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を混合してもよい。

【0034】重合条件については、重合温度は、通常-50～200℃、好ましくは-20～150℃、より好ましくは0～120℃の範囲である。重合圧力は、通常0～20MPa・G、好ましくは0.01～15MPa・G、より好ましくは0.02～10MPa・Gの範囲である。また、重合時間は、通常、10秒～5時間、好ましくは30秒～3時間、より好ましくは1分～2時間の範囲である。生成するエチレン単独重合体のメルトフローレート(MFR)の制御(分子量の制御)は、重合触媒の各成分の使用割合や重合触媒の使用量、重合湿度、重合圧力などを、前記範囲で適宜選定することにより、行うことができる。また、MFRの制御には、水素を添加する方法が一般的に用いられているが、本発明の方法においては水素を添加することは、高い成形加工性を発現させる上で、好ましくない。

【0035】このようにして得られた本発明のエチレン単独重合体は、メルトフローレート(MFR)が0.001～1000g/10分の範囲にあるものが好ましい。

このMFRが0.001g/10分未満では熔融流動性が不十分であり、1000g/10分を超えると機械的強度が著しく低下するおそれがある。熔融流動性及び機械的強度のバランスを考慮すると、このMFRのより好ましい範囲は、0.01～800g/10分であり、特に0.05～600g/10分の範囲が好ましい。なお、このMFRは、ASTM D1238-T65に準拠し、温度190℃、荷重2.16kgの条件で測定した値である。次に、このエチレン単独重合体は、温度190℃で測定した熔融張力MT(g)と上記メルトフローレートMFR(g/10分)の関係が、式(1)

$$MT \geq 2.25 \times MFR^{-0.679} \quad \dots (1)$$

を満足することが必要である。このMTが[2.25×MFR^{-0.679}]の値よりも小さい場合は熔融加工特性に劣り、本発明の目的が達せられない。熔融加工特性の面から、このMTとMFRとの関係は、好ましくは

$$MT \geq 3.12 \times MFR^{-0.680}$$

より好ましくは

$$MT \geq 4.24 \times MFR^{-0.673}$$

特に好ましくは

$$MT \geq 6.09 \times MFR^{-0.692}$$

最も好ましくは

$$MT \geq 8.85 \times MFR^{-0.677}$$

である。

【0036】なお、上記熔融張力MT(g)は、熔融ポリマーを一定条件で延伸させた場合の応力を測定することにより求める。具体的には、東洋精機製作所製、キャピログラフ1Cを用いて下記条件で測定した値である。

樹脂温度 : 190℃

キャピラリー : ノズル直径2.09mm、ノズル長さ8.0mm、流入角90度

シリンダー径 : 9.0mm

シリンダー押出し速度 : 10mm/分

巻取り速度 : 3.1m/分

また、このエチレン単独重合体の密度は、通常0.90g/cm³以上、好ましくは0.95～0.98g/cm³である。なお、上記密度はJIS K7112に準拠して測定した値である。

【0037】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

調製例1 化学処理モンモリロナイトスラリーの調製
原料のモンモリロナイトとして、市販のNa-モンモリロナイト〔豊順洋行社製：ベンゲル〕を用いた。このモンモリロナイトの粉末2mgと、臭化カリウム200mgを秤量して、これらをめのう乳鉢に入れて粉碎・混合した。そして、得られた混合粉末を錠剤成形器により成形して、赤外線吸収スペクトル分析を行った。この結果得られた赤外線吸収スペクトルにつき、915cm⁻¹付

近の特性ピークの吸収強度を $940 \sim 860 \text{ cm}^{-1}$ をベースラインとして測定し、また、 845 cm^{-1} 付近の特性ピークの吸収強度を $860 \sim 820 \text{ cm}^{-1}$ をベースラインとして測定し、 915 cm^{-1} 付近の特性ピークの吸収強度に対する 845 cm^{-1} 付近の特性ピークの吸収強度の比（以下、相対強度という）を算出した。この結果、この原料モンモリロナイトの相対強度は、0.26 であった。

【0038】次に、内容積500ミリリットルの三つ口フラスコに、塩化マグネシウム六水和物20gと蒸留水100ミリリットルを入れ、攪拌しながら、これに原料のNa-モンモリロナイト20gを徐々に添加した。添加後、このモンモリロナイトのスラリーを、 90°C において30分間攪拌した。次いで、固体成分を取り出して水洗した。この操作をもう一度繰返して、塩化マグネシウム処理モンモリロナイトを得た。この塩化マグネシウム処理モンモリロナイトを乾燥後、6重量%濃度の塩酸水溶液160ミリリットル中に分散させて、還流下、2時間攪拌して、塩酸処理した。次いで、スラリーをろ過し、ろ過物に1リットルの蒸留水を加えて、塩酸処理モンモリロナイトのスラリーを得た。次に、内容積1.5リットルの加圧ろ過器を用いて、塩酸処理モンモリロナイトのスラリーをろ過した。次いで、得られたろ過物を、5リットルの水に分散して、孔径1ミクロンのメンブレンフィルターを装着してある内容積7.5リットルの加圧ろ過器に供給し、空気圧を $0.5 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ として、25時間で加圧ろ過し、化学処理モンモリロナイト15gを得た。

【0039】ここで得られた化学処理モンモリロナイトから、1.0gを秤量し、これに、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（濃度0.5モル/リットル）25ミリリットルを添加し、 100°C において、1時間攪拌した。そして、得られたスラリーをトルエンで洗浄した後、新しいトルエンを全量が50ミリリットルとなるように加えて、化学処理モンモリロナイトスラリーを得た。

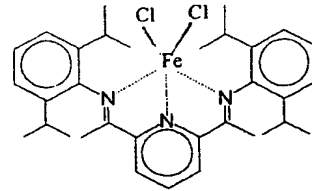
実施例1

攪拌装置付きの1.6リットルステンレス鋼製耐圧オートクレーブを 80°C に加熱して十分に減圧乾燥したのち、乾燥窒素ガスで大気圧に戻し、室温まで降温した。このオートクレーブに乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素トルエン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム（トルエン溶液）1.0ミリモルを投入し、調製例1で得た化学処理モンモリロナイトスラリー10ミリリットルを添加し、500rpmで攪拌を開始して 40°C まで5分間で昇温し、さらに5分間攪拌した。次いで、これに式

(A)

【0040】

【化5】



(A)

【0041】で示される(B)成分の遷移金属錯体10マイクロモル及び(A)成分の遷移金属錯体としてジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）- η -ブチルアミノチタニウムジクロリド1.0マイクロモルを投入した。次に、エチレンを $0.1 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ で連続的に供給し、3分間で 85°C まで昇温したのち、さらにその温度で2.0時間重合を行った。反応終了後、少量のメタノールで触媒を失活したのち、ろ過、乾燥処理してポリエチレン58.8gを得た。このポリエチレンのメルトフローレート（MFR）は $0.51 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、溶融張力（MT）は 17.3 g 、密度は $0.958 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。なお、上記MFRの値より、

$$2.25 \times \text{MFR}^{-0.679} = 3.55$$

$$3.12 \times \text{MFR}^{-0.680} = 4.93$$

$$4.24 \times \text{MFR}^{-0.673} = 6.67$$

$$6.09 \times \text{MFR}^{-0.692} = 9.70$$

$$8.85 \times \text{MFR}^{-0.677} = 13.96$$

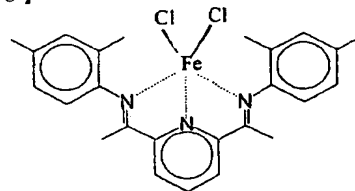
であった。

【0042】実施例2

実施例1において、(B)成分の遷移金属錯体として、式(A)で示される化合物の代わりに、式(B)

【0043】

【化6】



(B)

【0044】で示される化合物を用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、ポリエチレン62.3gを得た。このポリエチレンのメルトフローレート（MFR）は $2.03 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、溶融張力（MT）は 7.46 g 、密度は $0.962 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。なお、上記MFRの値より、

$$2.25 \times \text{MFR}^{-0.679} = 1.39$$

$$3.12 \times \text{MFR}^{-0.680} = 1.93$$

$$4.24 \times \text{MFR}^{-0.673} = 2.63$$

$$6.09 \times \text{MFR}^{-0.692} = 3.73$$

$$8.85 \times \text{MFR}^{-0.677} = 5.48$$

であった。

【0045】

【発明の効果】本発明によると、高い溶融張力を有し、成形加工特性に優れると共に、機械的強度の高い高密度

エチレン単独重合体を効率よく製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA02A AB00A AB01A AC01A
AC10A AC28A AC31A AC39A
AC41A AC44A AC45A AC46A
AC47A AC48A BA00A BA00B
BA01B BB00A BB00B BB01B
BC01B BC05B BC09B BC15B
BC16B CA30C CB74A CB78A
CB91C EA01 EBO2 EC01
GA07 GA26
4J100 AA02P CA01 DA36 DA43
FA08 FA10